

CLIPPEDIMAGE= JP401167206A

PAT-NO: JP401167206A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 01167206 A

TITLE: PRODUCTION OF NIOBIUM NITRIDE

PUBN-DATE: June 30, 1989

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

FUJIKAWA, TAKAO
TAKAGI, IKUJI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

KOBE STEEL LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP62326471

APPL-DATE: December 22, 1987

INT-CL (IPC): C01B021/06;C04B035/58

US-CL-CURRENT: 423/409

ABSTRACT:

PURPOSE: To produce a niobium nitride in high purity and high reproducibility of the composition, by specifying the temperature and nitrogen pressure and controlling the ratio of Nb to N<SB>2</SB>.

CONSTITUTION: A raw material composed of metallic Nb is directly reacted with high-pressure N<SB>2</SB> at a high temperature (>700°C) while controlling the ratio of both reactants in high accuracy to convert the total or a part of Nb into nitride. The above mentioned raw material composed of metallic Nb includes a powder-molded material, a wire, etc., as well as powder. The process enables the production of a sintered Nb

nitride, a superconductor,
or a coil, etc., having high purity and considerably high
density. The
nitriding reaction can be performed to a specific
conversion only by the
control of the temperature, however, it is effective to
keep the N₂
pressure to ≥10kg/cm², preferably
≥100kg/cm² in order
to advantageously perform the reaction.

COPYRIGHT: (C)1989,JPO&Japio

⑪ 公開特許公報 (A)

平1-167206

⑤Int.Cl.⁴C 01 B 21/06
C 04 B 35/58

識別記号

Z A A
1 0 1

府内整理番号

A-7508-4G
D-7412-4G

④公開 平成1年(1989)6月30日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑤発明の名称 ニオブ窒化物の製造方法

⑥特願 昭62-326471

⑦出願 昭62(1987)12月22日

⑧発明者 藤川 隆男 兵庫県神戸市須磨区神の谷7丁目7番100-301号

⑨発明者 高木 郁二 兵庫県神戸市灘区篠原伯母野山町2丁目3番1号

⑩出願人 株式会社神戸製鋼所 兵庫県神戸市中央区脇浜町1丁目3番18号

⑪代理人 弁理士 宮本 泰一

明細書

1. 発明の名称

ニオブ窒化物の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 金属ニオブからなる原料を高圧の窒素と両者の比率を制御して 700°C 以上の高温下で直接反応させ、ニオブの一部または全部を窒化物に変換させることを特徴とするニオブ窒化物の製造方法。
2. 窒素圧力が 10kg/cm² 以上、好ましくは 100kg/cm² 以上である特許請求の範囲第1項記載のニオブ窒化物の製造方法。
3. 原料ニオブが粉末である特許請求の範囲第1項または第2項記載のニオブ窒化物の製造方法。
4. 原料ニオブが粉末成形体である特許請求の範囲第1項または第2項記載のニオブ窒化物の製造方法。
5. 原料ニオブが線材である特許請求の範囲第1項または第2項記載のニオブ窒化物の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は超電導材料として用いられるニオブ窒化物 (NbN) を製造する方法に関するものである。

(従来の技術)

ニオブ窒化物、特に結晶構造がB1型の窒化物 NbN は超電導転移温度 16.9K の超電導材料として知られており、中性子照射に強いためカーボンファイバ表面に CVD 法で堆積させて核融合炉用超電導磁石のコイルとして使用する線材を製造する試みが進められている。また近時、熱サイクルに強い特性をもつことから高信頼性ジョセフソン素子材料として注目されてきた。

しかし、かかるB1型の NbN は常圧下ではニオブと窒素とを熱平衡的に反応させて製造することは困難であり、従って、従来では上述のような CVD 法あるいは反応スパッタリング法で非熱平衡的に合成することが行われて来た。即ち、常圧下ではニオブを窒素と直接反応させて製造することは殆ど不可能とされていた。

一方、金属材料を窒素と直接反応させて窒化物を合成する技術に関しては、例えば特開昭55-716

72号公報があり、Si, Ti, B, Al, Beの粉末成形体を高圧の窒素と反応させると効率よく反応が進み、常圧下で窒化させるよりも短時間で窒化できることが示されている。

しかし、この公報においても上記ニオブ(Nb)の如く常圧下において熱平衡的に直接窒化できない材料については示していないことは勿論、他にも高圧の窒素と反応させた試みは一切なされていない。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明者らは上述の如き実状に鑑み、前記公報に開示された技術を含め、高圧の窒素ガスと種々の金属の反応性について研究を行って来たが、種々の高融点材料について実験を進めてゆくうちに常圧下で熱平衡的に窒素と反応して窒化物を生成し難いとされているニオブについて非常に安定に、かつ再現性よく窒化できることを見出すに至った。

即ち、本発明は上記知見に立脚し、温度、窒素圧力、特に温度を制御し、ニオブと窒素の比率を制御することにより高純度かつ組織の再現性良く

ニオブ窒化物を得ることを目的とするものである。

(問題点を解決するための手段)

しかし、上記目的を達成する本発明の特徴とするところは、金属ニオブからなる原料を高圧の窒素と両者比率を精度よく制御して700°C以上の高温下で直接反応させ、ニオブの一部又は全部を窒化物に変換することにある。

ここで、上記金属ニオブからなる原料としては粉末はもとより粉末成形体、線材などが含まれ、これによって夫々、高純度の窒化ニオブ粉末や窒化度を制御した粉末、高純度かつ、かなり高密度の窒化ニオブ焼結体、超電導体やコイルなどの製造を可能ならしめる。

また、窒化反応は温度のみの制御で所定量窒化させることができあるが、より反応を有利に進めてゆく面から窒素圧力を10kg/cm²以上、好ましくは100kg/cm²以上とすることが効果的である。

以下、更に本発明を見出すに至った経緯をふまえ、その内容につき詳述する。

即ち、本発明者らは後述の実施例1に示すニオ

- 4 -

ブ粉末成形体を用いて温度、窒素圧力および反応時間を種々変化させて窒化物の生成状況調査を行った。図はこのときの反応時間（所定の温度、窒素圧力での保持時間）を1時間とし、窒素圧力を変化させたときの温度と窒化に伴う重量増加の実測例である。図中、重量増加15.08%の線はニオブと窒素が1:1の窒化物、即ちNbNを生成した時の理論値を示す。

この図から窒素圧力10kg/cm²以上、特に100kg/cm²以上では窒化量は窒素圧力には殆ど依存せず反応温度のみに依存することが理解される。

又、同粉末すべてをNbNに変換したい場合には圧力についての制御は余り行わずとも温度を1300°Cに制御するのみでよく、更に50%をNbNに変換したい場合には1040°Cに制御するのみでよいことが分かる。とりわけ、特筆すべきことは1300°C以上で処理を行うことにより過剰の窒素を含ませることが可能であり、かつ、約7%が限界ということである。これは例えば窒化ニオブ焼結体を通常のスパッタリングやアーキイオンプレーティング

に使用する場合に、使用時に抜け易い窒素をあらかじめ富化しておくことが可能であることを示しており、極めて有用である。

かくして、本発明方法においては700°C以上の温度下でニオブ原料と高圧窒素の比率を制御して窒化反応を行わせることが肝要である。

次に本発明の具体的実施例を掲げる。

(実施例1)

純度99%以上、粒度325メッシュ以下のニオブ粉末を、内径15mmのゴムチューブ中に充填し、圧力2000kg/cm²でラバープレス処理して外径13mm弱の成形体を作製した。この成形体をアルミナルツボ中、アルミナ粉末に埋設し、このルツボをHIP装置中にセットした。真空引き、窒素ガスによるガス置換を行った後、窒素ガスを100kg/cm²充填した。次いで、昇温および窒素ガスの増圧を行い、最終的に1300度、1800kg/cm²で1時間保持を行った。降温、降圧した後、サンプルを取り出したところ、半導性の焼結体となっていることが判明した。処理前後における重量増加は15.1%で、

100 % NbNに変換されていることが確認された: X線回折法により結晶構造を調査し、NaCl型、即ちB1型であることを確認した。また、不純物量0.5 %以下と高純度で相対密度91%と反応焼結耐としては高密度であることが判明した。

(実施例2)

直径0.5 mmのニオブ線を3本合わせてヨリ線とし、これを内径30mm、ターン数10のコイル状に巻きあげ、アルミナ粉末中に埋め、アルミナルツボの中にセットした。これをH I P装置中に入れ、実施例と同じ操作で処理を行った。処理後、これをとりだしたところ、ほぼもとの形状を保った状態で窒化されており、重量増加と線断面の調査結果から、ほぼ100%窒化が進んでいることが確認された。

(発明の効果)

以上のように本発明方法は、金属ニオブを高圧の窒素と直接反応させて高純度かつNbNの比率を精度よく制御してニオブの一部もしくは全部を窒化物に変換してニオブ窒化物を製造する方法であ

り、700°C以上の温度下でNbとNの比率を制御して窒化させることにより従来、困難とされていたニオブの直接窒化が可能となり、高純度の窒化ニオブ粉末や窒化度を制御した粉末あるいは高純度かつかなり高密度の窒化ニオブ焼結体、更には超電導体やコイルの製造が可能となって、近時、注目されている超電導材料分野を始め、各種分野へのニオブ窒化物の使用を拡げ、ニオブについて非常に安定、かつ再現性よく窒化物を提供することができる顕著な効果を有する。

4. 図面の簡単な説明

図は窒素圧力を変化させたときの温度と窒化に伴う重量増加の関連を示す図表である。

特許出願人 株式会社 神戸製鋼所
代理人 弁理士 宮本泰一

- 7 -

- 8 -

